

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

REC'D 25 JAN 1999

WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 20 NOV. 1998

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

## SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30



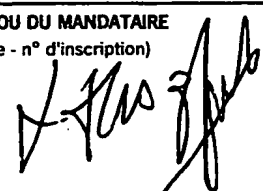
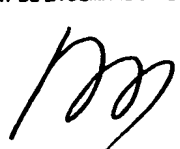
REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES <b>13 JAN 1998</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL <b>98 00260 -</b> DÉPARTEMENT DE DÉPÔT <b>FR</b> DATE DE DÉPÔT <b>13 JAN. 1998</b>		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  <b>L'OREAL</b> <b>L. MISZPUTEN - D.P.I.</b> <b>90, Rue du Général Roguet</b> <b>92583 CLICHY Cedex</b>									
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Titre de l'invention (200 caractères maximum) <b>Composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et procédé de teinture mettant en œuvre cette composition</b>		n° du pouvoir permanent <b>QA 98015/SG</b> références du correspondant <b>01.47.56.88.03</b> téléphone <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n° date									
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN code APE-NAF Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination  <b>L'OREAL</b>  Nationalité (s) <b>Française</b> Adresse (s) complète (s) <b>14, rue Royale</b> <b>75008 PARIS</b>		Forme juridique     Pays									
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée											
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission											
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE <table border="1"> <thead> <tr> <th>pays d'origine</th> <th>numéro</th> <th>date de dépôt</th> <th>nature de la demande</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td> </td> <td> </td> <td> </td> <td> </td> </tr> </tbody> </table>				pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande				
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande								
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date											
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire - n° d'inscription)  <b>L. MISZPUTEN</b>		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI   									

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR  
(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

OA98015/SG

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9800260

TITRE DE L'INVENTION :

Composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et procédé  
de teinture mettant en oeuvre cette composition

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

L'OREAL

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

LANG Gérard  
51 bis rue Robert Thomas  
95390 SAINT PRIX

COTTERET Jean  
13 rue du Pré Rousselin  
78480 VERNEUIL SUR SEINE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire  
27 AVRIL 1998 - LAURENT MISZPUTEN



## COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres  
5 kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, du 3-méthyl  
4-amino phénol à titre de base d'oxydation, et au moins une enzyme de type  
laccase, ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux  
humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs pour la  
coloration d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des  
ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement  
bases d'oxydation. Les précurseurs pour la coloration d'oxydation, (bases  
15 d'oxydation), sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à  
des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de  
condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases  
20 d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces  
derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les  
métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des  
25 coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit  
par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans  
inconvenient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances  
30 dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents  
extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration,  
frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui  
5 peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques est généralement réalisée en milieu alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des  
10 milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présentent pour inconvénient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi qu'une décoloration des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à  
15 l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé dans le brevet US 3251742, les demandes de brevet FR-A-2 112 549, FR-A-2 694 018, EP-A-0 504 005, WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999 de teindre les fibres kératiniques avec des compositions  
20 comprenant au moins colorant d'oxydation, ou au moins un précurseur de mélanine, en association avec des enzymes du type laccase ; lesdites compositions étant mises en contact avec l'oxygène de l'air. Ces formulations de teinture, bien qu'étant mises en œuvre dans des conditions n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les  
25 teintures réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène, conduisent à des colorations encore insuffisantes à la fois sur le plan de l'homogénéité de la couleur répartie le long de la fibre (unisson), sur le plan de la chromaticité (luminosité) et de la puissance tinctoriale.

30 Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations puissantes sans engendrer de dégradation significative des fibres kératiniques, peu sélectives et

résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant du 3-méthyl 4-amino phénol à titre de base d'oxydation, et au moins une enzyme de type laccase.

5 Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans  
10 un milieu approprié pour la teinture :

- du 3-méthyl 4-amino phénol et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide, à titre de base d'oxydation, et
- au moins une enzyme de type laccase.

15

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention conduit à des colorations puissantes présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que  
20 peuvent subir les cheveux (lavages, déformations permanentes).

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en œuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

25 Le 3-méthyl 4-amino phénol et/ou son ou ses sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

30 La ou les laccases utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les laccases d'origine végétale, animale, microbienne ou obtenues par biotechnologie.

Parmi les laccases d'origine végétale utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne telles que celles indiquées dans la demande de brevet FR-A-2 694 018.

5

On peut notamment citer les laccases extraites d'Anacardiacees, de Podocarpacees, de Rosmarinus off., de Solanum tuberosum, d'Iris sp., de Coffea sp., de Daucus carota, de Vinca minor, de Persea americana, de Catharethus roseus, de Musa sp., de Malus pumila, de Ginkgo biloba, et de Monotropa hypopithys (sucepin).

10

Parmi les laccases d'origine microbienne (notamment fongique), ou obtenues par biotechnologie utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases de Polyporus versicolor, de Rhizoctonia praticola et de Rhus vernicifera telles que  
15 décrites par exemples dans les demandes de brevet FR-A-2 112 549 et EP-A-504005 ; les laccases décrites dans les demandes de brevet WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999, dont le contenu fait partie intégrante de la présente description comme par exemple les laccases de Scytalidium, de Polyporus pinsitus, de Myceliophthora thermophila, de  
20 Rhizoctonia solani, de Pyricularia orizae, et leurs variantes.

On choisira plus préférentiellement les laccases d'origine microbienne ou celles obtenues par biotechnologie.

25

L'activité enzymatique des laccases utilisées conformément à l'invention peut être définie à partir de l'oxydation de la syringaldazine en condition aérobie comme indiquée dans la demande WO97/37633. L'unité Lacu correspond à la quantité d'enzyme catalysant la conversion de 1 mmole de syringaldazine par minute à un pH de 5,5 et à une température de 30°C. L'unité U correspond à la quantité  
30 d'enzyme produisant un delta d'absorbance de 0,001 par minute, à une longueur d'onde de 530 nm, en utilisant la syringaldazine comme substrat, à 30°C et à un pH de 6,5.



La quantité de laccase(s) présente dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention variera en fonction de la nature de la ou des laccases utilisées. De façon préférentielle, la quantité de laccase(s) est comprise entre 0,5 et 200 Lacu environ (soit entre 10000 et  $4 \cdot 10^6$  unités U environ) pour 100 g de composition tinctoriale.

Selon une forme de réalisation préférée, la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme en outre un ou plusieurs coupleurs de façon à modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en œuvre le 3-méthyl 4-amino phénol.

Les coupleurs utilisables dans la composition tinctoriale conforme à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, la 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, la 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl [3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo [1,5-a]-benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 8 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer, en plus du 3-méthyl 4-amino phénol et/ou de ses sels d'addition avec un acide, au moins une base d'oxydation additionnelle pouvant être choisie parmi les bases d'oxydation utilisées de façon classique pour la teinture d'oxydation. Elles peuvent  
 5 notamment être choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre  
 10 d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine,  
 15 la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la  
 20 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy  
 25 paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl  
 30 paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl

paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 15 Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 20 Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 25 Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

- 30 Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

5

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs colorants directs.

10

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau.

15

Le pH de la composition prête à l'emploi conforme à l'invention est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de la laccase soit suffisante. Il est généralement compris entre 4 et 11 environ, et de préférence entre 6 et 9 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

20

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères, des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases utilisées conformément à l'invention telles que par exemples des peroxydases ou des oxydo-réductases à 2 électrons, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents épaississants, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants, des vitamines.

30

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées

intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

- 5 La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Dans ce cas, le 3-méthyl 4-amino phénol et éventuellement les colorants d'oxydation
- 10 additionnels et la ou les enzymes de type laccase sont présents au sein de la même composition prête à l'emploi, et par conséquent ladite composition doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute oxydation prématurée du ou des colorants d'oxydation.
- 15 L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.
- 20 Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.
- 25 Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

- 30 Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, du 3-méthyl 4-amino phénol et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide,

et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type laccase, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

- 5 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de
- 10 délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

### EXEMPLE DE TEINTURE

On a préparé la composition tinctoriale suivante :

5	- 3-méthyl 4-amino phénol	0,25 g
	- 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol	0,30 g
	- Laccase issue de <i>Rhus vernicifera</i> à 180 unités / mg vendue par la société ICN	1,8 g
10	- Alkyl (C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> ) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.), vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 ® par la société SEPPIC	8,0 g
	- Ethanol	20 g
	- Agent de pH q.s.	pH 6,5
	- Eau déminéralisée q.s.p.	100 g

15

La composition tinctoriale prêtes à l'emploi décrite ci-dessus a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 40 minutes, à une température de 30°C. Les cheveux ont ensuite été rincés, puis séchés.

20 Les cheveux ont été teints dans une nuance doré cuivré.

Dans la composition tinctoriale décrite ci-dessus, la laccase de *Rhus vernicifera* à 180 unités / mg, vendue par la société Sigma peut être remplacée par 1,0 g de laccase de *Pyricularia oryzae* à 100 unités / mg vendue par la société ICN.

25

## REVENDEICATIONS

1. Composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres  
kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
5 cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour  
la teinture :

- du 3-méthyl 4-amino phénol et/ou au moins l'un des ses sels d'addition avec un  
acide, à titre de base d'oxydation, et
- 10 - au moins une enzyme de type laccase.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le 3-méthyl  
4-amino phénol et/ou son ou ses sels d'addition avec un acide représentent de  
0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

15

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le 3-méthyl  
4-amino phénol et/ou son ou ses sels d'addition avec un acide représentent de  
0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par  
le fait que la laccase est choisie parmi les laccases d'origine végétale, animale,  
microbienne ou obtenues par biotechnologie.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la laccase est  
25 d'origine végétale et choisie parmi les laccases extraites d'Anacardiacees, de  
Podocarpacees, de Rosmarinus off., de Solanum tuberosum, d'Iris sp., de Coffea  
sp., de Daucus carota, de Vinca minor, de Persea americana, de Catharethus  
roseus, de Musa sp., de Malus pumila, de Ginkgo biloba, et de Monotropa  
hypopithys.

30

6. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la laccase est  
d'origine microbienne ou obtenue par biotechnologie.



7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que la laccase est choisie parmi les laccases de *Pyricularia orizae*, de *Polyporus versicolor*, de *Rhizoctonia praticola*, de *Rhus vernicifera*, de *Scytalidium*, de *Polyporus pinsitus*, de *Myceliophthora thermophila*, de *Rhizoctonia solani* et leurs variantes.

5

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la quantité de laccase(s) est comprise entre 0,5 et 200 Lacu pour 100 g de composition tinctoriale.

10 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

15 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino  
20 4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, la 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, la 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole, le  
25 2,6-diméthyl [3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo [1,5-a]-benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

11. Composition selon la revendication 9 ou 10, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 8 % en poids du poids total de la  
30 composition tinctoriale.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

- 5 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

10

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

- 15 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

- 20 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

- 25 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris 4 et 11.

30

19. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on

applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

- 5 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture du 3-méthyl 4-amino phénol et/ou au moins un de ses sels d'addition avec un acide à titre de base d'oxydation et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu
- 10 approprié pour la teinture, au moins une enzyme de laccase, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

21. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait
- 15 qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que définie dans la revendication 20 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 20.

